

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/75439 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: E04B

(74) Anwalt: REVESZ, Veronika; Metallgesellschaft AG, c/o  
Lurgi AG, Abt. Patente, A-VRP, Lurgiallee 5, D-60295  
Frankfurt am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03391

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2000 (14.04.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AL, AM, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO,  
RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 25 144.4 2. Juni 1999 (02.06.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasis-  
ches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): METALLGESELLSCHAFT AG [DE/DE];  
Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt  
am Main (DE). GSR Gesellschaft für Synthetische  
Rohstoffe [DE/DE]; Adlerstrasse 8, D-47441 Moers (DE).

**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): AMIRZADEH-ASL,  
Djamschid [DE/DE]; Tervooortstrasse 8, D-47441 Moers  
(DE). FÜNDERS, Dieter [DE/DE]; Halener Strasse 61,  
D-47187 Duisburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FOAMED SLAG

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHAUMSCHLACKE

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing foamed slag in an arc furnace. According to the inventive method, the foamed slag is produced by the metered injection of a carbon carrier by means of an oxygen carrier into the barrier layer between the slag layer and the molten metal. In order improve the protective function of the foamed slag, a particulate titanium carrier is additionally injected.

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung von Schaumslag in einem Lichtbogenofen erfolgt durch dosiertes Einblasen eines Kohlenstoffträgers mittels eines Sauerstoffträgers in die zwischen der Schlackenschicht und der Metallschmelze bestehende Grenzschicht. Um die Schutzfunktion der Schaumslag zu verbessern, wird zusätzlich feinteiliger Titanträger eingeblasen.

WO 00/75439 A2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Verfahren zur Herstellung von Schaumslagge

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumslagge in einem Lichtbogenofen durch dosiertes Einblasen eines Kohlenstofftragers mittels eines Sauerstofftragers in die zwischen der Schlackenschicht und der Metallschmelze bestehende Grenzschicht und/oder in die an die Grenzschicht angrenzenden Zonen der Schlackenschicht und/oder Metallschmelze in einer Menge, daB wenigstens teilweise die Lichtbogen durch eine Schaumslaggeschicht eingehüllt sind.

Der Lichtbogenofen, der zum Schmelzen von Metallen und zur Erzeugung von qualitativ hochwertigen Stählen eingesetzt

wird, benutzt die Wärmewirkung eines Lichtbogens zwischen mehreren Graphitelektroden entweder indirekt, indem das Schmelzgut nur durch Strahlung des Lichtbogens erhitzt wird, oder indem das Schmelzgut selbst als Elektrode des Lichtbogens wirkt. Neben dem Lichtbogen wird ein weiterer Energieanteil durch das Einblasen von feinteiligen Kohlenstoffträgern zusammen mit Sauerstoffträgern in die Metallschmelze beziehungsweise in die Schlackenschicht eingebracht. Darüber hinaus wird feinteiliger Kohlenstoffträger zur Ausbildung einer Schaumslackeschicht auf der Metallschmelze in die zwischen der Schlackenschicht und der Metallschmelze bestehende Grenzsicht eingeblasen, die im wesentlichen die Komponenten Eisenoxid, Calciumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumdioxid enthält. Durch die Schaumslackeschicht werden die Graphitelektroden beziehungsweise der Lichtbogen und die Ofenwand derart eingehüllt, daß eine direkte Wärmestrahlung an die Ofenwände und an den Ofendeckel weitgehend vermieden wird. Es muß ein geeigneter Anteil an Kohlenstoff- und Sauerstoffträger vorhanden sein, um durch CO/CO<sub>2</sub>-Bläschenbildung die Schlacke aufzuschäumen. Der hohe Anteil an Gasbläschen in der Schlacke vermindert auch eine direkte Wärmeleitung in der Schaumslackeschicht selbst. Die in die Schaumslackeschicht eingetauchten Graphitelektroden beziehungsweise die zwischen der Metallschmelze und den Graphitelektroden brennenden Lichtbögen sind durch die Schaumslackeschicht gegen den freien Sauerstoffzutritt

der Atmosphäre weitgehend geschützt, so daß die Verbrennungsgeschwindigkeit reduziert und die Lebensdauer des Lichtbogenofens erhöht wird. Zusätzlich werden manchmal die Graphitelektroden noch mit Wasser berieselt, um die Wärmebelastung und dadurch die Verbrennungsgeschwindigkeit zu verringern.

Die Erzeugung einer Schaum Schlackeschicht zur Abdeckung von Lichtbögen in Lichtbogenöfen ist in DE-Z.: Stahl und Eisen, 106 (1986), Nr. 11, S. 625 bis 630, beschrieben.

Um die Vorteile eines von Schaum Schlacke umhüllten Lichtbogens über eine große Zeitspanne mit möglichst geringem Aufwand sicherzustellen, wird gemäß EP-A-0 637 634 an einer Ofencharge mehrmals eine Pegelmessung der Schichthöhe der Schlackenschicht durchgeführt und durch Ein- und/oder Aufblasen von Feststoffen, Gasen oder eines Gemisches von Feststoffen und Gasen in und/oder auf die Schlacke oder die Metallschmelze eine einen von mindestens einer Elektrode gebildeten Lichtbogen einhüllende Schaum Schlackeschicht gebildet, deren Schichthöhe so bemessen ist, daß sich die Schaum Schlackeschicht mindestens über den gesamten Lichtbogen erstreckt.

Bekannt ist auch ein Verfahren bzw. eine Einrichtung zur Steuerung der Schaum Schlackenbildung in einem Lichtbogenofen, dem Kohlenstoff derart zugeführt wird, daß sowohl eine mindestens teilweise Einhüllung des Lichtbogens

im Lichtbogenofen erfolgt als auch eine überdosierte Zufuhr von Kohlenstoff vermieden wird. Die Menge des Kohlenstoffs, der dem Lichtbogenofen zugeführt wird, wird dabei mittels eines Schaumslagmodells in Abhängigkeit der Menge zu mindestens einem der Beschickungsmaterialien Schrott, Stahl, Legierungsmittel oder Zusatzstoffe ermittelt (DE-C-197 48 310).

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das eingangs angeführte Verfahren so auszugestalten, daß die Schutzfunktion der Schaumslagenschicht verbessert wird.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß in dem Lichtbogenofen feinteiliger Titanträger, vorzugsweise mit einer mittleren Teilchengröße  $d_{50}$  von 0,001 bis zu 1,0 mm und einer Körnung von bis zu 5.0 mm, eingeblasen wird.

Für den Einsatz kommen sowohl natürliche als auch synthetische Titanträger in Betracht. Natürliche Titanträger haben jedoch gegenüber synthetischen Titanträgern den Nachteil, daß nur relativ grobkörnige Teilchen von bis zu 100 mm zur Verfügung stehen. Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften wirken natürliche Titanträger sehr abrasiv auf das Fördersystem und die Einblasanlage, so daß das Einblasen natürlicher Titanträger zu häufigen Betriebsstillständen und in der Folge davon zu hohen Reparaturaufwendungen führt. Darüber hinaus können bei natürlichen Titanträgern die chemischen und

physikalischen Stoffparameter stark variieren, so daß sie bei der Herstellung von Stahl mit hohen Güteanforderungen nicht oder nur mit großen Risiken einsetzbar sind.

Aufgrund der größeren Feinheit der Teilchen synthetischer Titanträger ergeben sich nicht nur Vorteile hinsichtlich eines zu vernachlässigenden Verschleißes an der Einblaseeinrichtung, sondern auch dadurch, daß aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche der vergleichsweise feineren Teilchen des synthetischen Titanträgers der Ablauf der gewünschten Reaktionen kinetisch beschleunigt wird.

Die eingebrachten synthetischen Titanträger können aus reinem Titandioxid bestehen, dessen Teilchen eine mittlere Teilchengröße bei 100 % von bis zu 200 µm aufweisen.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht im Einsatz von synthetischem Titanträger, der neben Titandioxid noch bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, Eisenoxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  enthält.

Der Titanträger kann noch eine oder mehrere der Komponenten Calciumoxid, Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid enthalten.

Aufgrund der Teilchenfeinheit und hohen spezifischen Oberfläche schmilzt der in dem Lichtbogenofen eingeblasene

eisenoxidhaltige Titanträger sofort auf. In Verbindung mit der gleichzeitig eingeblasenen Kohle wird sowohl das Eisenoxid als auch das Titandioxid sofort zu elementarem Eisen und Titan reduziert. Das reduzierte Titan löst sich in den metallischen Eisentröpfchen auf und reagiert unmittelbar danach mit dem im Überschuß vorhandenen und ebenfalls in den feinen Eisentröpfchen gelösten Kohlenstoff zu Titancarbid. Aufgrund der extrem hohen Temperaturen von bis zu 3000°C eines Lichtbogens ist der Gehalt an Stickstoff in der Atmosphäre und somit auch in der flüssigen Schlackenschicht und Metallschmelze oftmals angereichert. Im Falle, daß die feinen, aufgeschmolzenen und mit Titan angereicherten Eisentröpfchen in Kontakt mit der mit Stickstoff angereicherten Schlacke und Metallschmelze kommen, bildet sich Titannitrid und Titancarbonitrid, die ebenso wie Titancarbid extrem hochfeuerfest und resistent gegen den Angriff von Sauerstoff sind und einen sehr hohen Widerstand gegen physikalische Erosion und chemische Korrosion aufweisen.

Die Bildung dieser Titanverbindungen ist eine reine Phasengrenzreaktion und spielt sich vorzugsweise an der Oberfläche der Eisentröpfchen ab. Hierdurch wird auf der Tröpfchenoberfläche eine dichte Schicht aus diesen Titanverbindungen gebildet. Diese Titanverbindungen lagern sich sofort während des Aufschäumens der Schlacke an den Kontaktflächen, d. h. der Ofenausmauerung und/oder den Graphitelektroden an. Die nunmehr von diesen



Titanverbindungen befreiten Eisentröpfchen sinken langsam aufgrund ihres höheren spezifischen Gewichts in die Stahlschmelze ab.

Die einmal an der Oberfläche der Ofenausmauerung und/oder der Graphitelektroden abgelagerten Reinkristalle wachsen immer mehr zu komplexen verschleißfesten Titanverbindungen zusammen und bilden eine dauerhafte, gegen Korrosion und Erosion resistente Schicht; auch dann, wenn die aufgeschäumte Schlacke zusammenbricht und die zu schützende Oberfläche wieder freigibt. Aufgrund der großen Kornfeinheit können die gebildeten Titanverbindungen durch die makroskopischen Transportvorgänge in die porösen Oberflächen der Ofenausmauerung und/oder der Graphitelektroden eingetragen werden und diffundieren teilweise auch in die winzigen Poren hinein. Der optimale Verschluß der Mikroporen verhindert ein weiteres Eindringen von Schlacke und Gasen und schützt somit bis tief in die Ofenausmauerung und/oder Graphitelektroden hinein.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß sich die feinteiligen Titanträger allein oder im Gemisch mit Kohlenstoffträgern problemlos in den Lichtbogenofen einbringen lassen und infolge ihrer großen spezifischen Oberfläche eine sehr schnelle Reaktionskinetik hervorrufen. Der Gehalt des Titanträgers beträgt, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, 1 bis 80 %. Es entstehen in kurzer Zeit hochfeuerfeste, korrosions- und

erosionsfeste Titancarbid, Titanitride und Titanarbonitride, die sich auf der Oberfläche der Ofenausmauerung und der Graphitelektroden anlagern und teilweise bis in die groben inneren Poren diffundieren; es entsteht eine Schicht aus zusammengewachsenen Kristallen aus unterschiedlichen Titanverbindungen, die einen dauerhaften Schutz auch nach dem Zusammenfall der aufgeschäumten Schlackeschicht gewährleistet.

Vorteilhaft ist auch, daß sich bei Bedarf die Titanträger lokal im Bereich eines zu reparierenden Schadens einblasen lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumslagge in einem Lichtbogenofen durch dosiertes Einblasen eines Kohlestoffträgers mittels eines Sauerstoffträgers in die zwischen der Schlackenschicht und der Metallschmelze bestehende Grenzschicht und/oder in die an die Grenzschicht angrenzenden Zonen der Schlackenschicht und/oder Metallschmelze in einer Menge, daß wenigstens teilweise die Lichtbögen durch Schaumslaggeschicht eingehüllt sind, dadurch gekennzeichnet, daß feinteiliger Titanträger eingeblasen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Titanträger eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von 0,001 bis zu 1,0 mm und eine Körnung von bis zu 5 mm besitzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Titanträger einen Gehalt an Titandioxid von 5 bis 100 %, vorzugsweise von 20 bis zu 80 %, besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Titanträger einen Gehalt an Eisenoxid von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besitzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Titanträger eine oder mehrere der Komponenten Calciumoxid, Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Titanträger im Gemisch mit dem Kohlenstoffträger eingebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Titanträgers, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, 1 bis 80 % beträgt.